DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.
10824921
Basic Patent (No,Kind,Date): EP 513634 A2 19921119 <No. of Patents: 003>
HIGH-SPEED FILM-FORMING PROCESSES BY PLASMA CVD AND RADICAL CVD UNDER HIGH PRESSURE (English; French; German)
Patent Assignee: MORI YUZO (JP); UHA MIKAKUTO PRECISION ENGINEE (JP)
Author (Inventor): MORI YUZO (JP)
Designated States : (National) DE; FR; GB
IPC: *C23C-016/44; C23C-016/50
CA Abstract No: 118(06)049865E
Derwent WPI Acc No: C 92-383553
Language of Document: English
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
EP 513634	A2	19921119	EP 92107566	A	19920505	(BASIC)
EP 513634	A3	19940831	EP 92107566	A	19920505	
JP 4337076	A2	19921125	JP 91139750	A	19910514	

Priority Data (No,Kind,Date):
JP 91139750 A 19910514

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
03971976

HIGH-SPEED FILM FORMATION BY PLASMA AND RADICAL CVD METHOD UNDER HIGH PRESSURE

PUB. NO.: **04-337076** [JP 4337076 A]
PUBLISHED: November 25, 1992 (19921125)
INVENTOR(s): MORI YUZO
APPLICANT(s): YUUHA MIKAKUTOU SEIMITSU KOGAKU KENKYUSHO KK [000000] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
MORI YUZO [000000] (An Individual), JP (Japan)
APPL. NO.: 03-139750 [JP 91139750]
FILED: May 14, 1991 (19910514)
INTL CLASS: [5] C23C-016/50
JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)
JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors)
JOURNAL: Section: C, Section No. 1047, Vol. 17, No. 185, Pg. 2, April 12, 1993 (19930412)

ABSTRACT

PURPOSE: To efficiently form the neutral radicals in a reactive gas and to allow high-speed film formation by generating the plasma of an inert gas under a high pressure and cracking and activating reactive gaseous molecules on a substrate.

CONSTITUTION: A carrier gas consisting of the inert gas is excited with plasma or light under a high pressure of several Torr to several atm to form the long- life neutral radicals of the inert gas. The neutral radicals based on the reactive gas are formed by the nonelastic collision of the neutral radicals and reaction species. The reactive gaseous molecules are cracked or activated on the substrate disposed near the neutral radical generating region or in a gaseous phase to grow the film of the elements constituted of the reaction species, on the substrate. A high-frequency electromagnetic wave of 10MH to 100GHz or light is used as means for exciting and activating the inert gas.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平4－337076

(43)公開日　平成４年(1992)11月25日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ２３Ｃ　16/50		7325－4Ｋ		

審査請求　未請求　請求項の数４（全 12 頁）

(21)出願番号　特願平3－139750

(22)出願日　平成３年(1991)５月14日

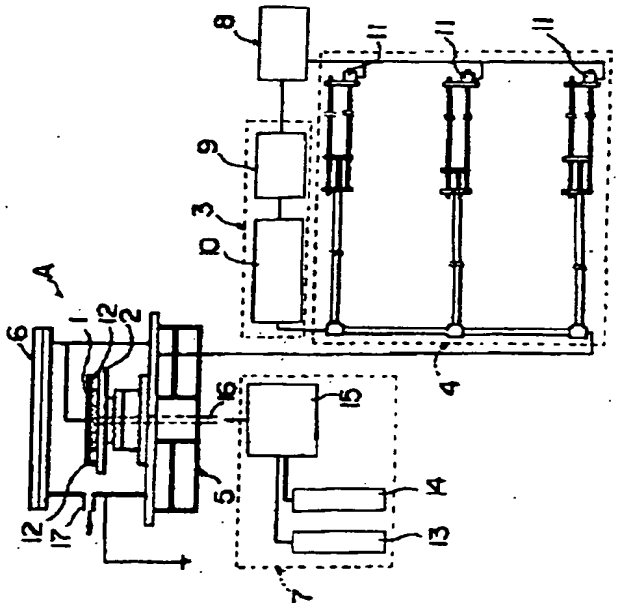
(71)出願人　390020190
株式会社ユーハ味覚糖精密工学研究所
大阪府大阪市中央区神崎町４番12号
(71)出願人　000191593
森　勇蔵
大阪府交野市私市８丁目16番９号
(72)発明者　森　勇蔵
大阪府交野市私市８丁目16番９号
(74)代理人　弁理士　柳野　隆生

(54)【発明の名称】　高圧力下でのプラズマ及びラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法

(57)【要約】

【目的】　基板に対する制約が少なく、その基板に高速成膜を可能とするとともに、熱的損傷が生じない程度の温度に基板を加熱するだけで薄膜の多結晶化若しくは結晶化を可能にする高圧力下でのプラズマ及びラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法である。

【構成】　数Torr～数気圧の高圧力下でプラズマ若しくは光励起によって生成された不活性ガスの長寿命の中性ラジカルによって反応種を分解あるいは活性化し、それにより反応ガスに基づく中性ラジカルを基板上に導いて薄膜を作製してなるものである。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　数Torr～数気圧の高圧力下でプラズマ若しくは光励起によって生成された不活性ガスの長寿命の中性ラジカルによって反応種を分解あるいは活性化し、それにより反応ガスに基づく中性ラジカルを基板上に導いて薄膜を作製してなることを特徴とする高圧力下でのプラズマＣＶＤ法による高速成膜方法。

【請求項２】　１０ＭＨｚ～１００ＧＨｚの高周波電磁界又は光によって不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成してなる請求項１記載の高圧力下でのプラズマＣＶＤ法による高速成膜方法。

【請求項３】　数Torr～数気圧の高圧力下でプラズマ若しくは光励起によって不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成し、その中性ラジカルのみを取り出して基板近傍で反応ガスと相互作用を生じさせて反応種を分解あるいは活性化し、それにより生成された反応ガスに基づく中性ラジカルを基板上に導いて薄膜を作製してなることを特徴とする高圧力下でのラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法。

【請求項４】　１０ＭＨｚ～１００ＧＨｚの高周波電磁界又は光によって不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成してなる請求項３記載の高圧力下でのラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、高圧力下でのプラズマ及びラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法に係わり、更に詳しくは荷電粒子による基板の損傷及び基板の加熱による熱的損傷がない高速成膜方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】従来、基板上に薄膜を作製する技術には、大別して物理的手法（Physical vapor deposition, ＰＶＤ）と化学的手法（Chemical vapor deposition, ＣＶＤ）があるが、電子工学の分野ではこの中でも化学的手法であるプラズマＣＶＤ法が特に注目されている。プラズマＣＶＤ法では、①プラズマ中で反応種である中性ラジカルやイオンを作るため基板の温度を自由に制御できること、②プラズマの高エネルギー状態を利用するため、通常困難な反応などに応用できること、等の利点がある。プラズマの励起、維持手段としては、直流電界、５０／６０Ｈｚ商用周波数からＲ．Ｆ．電界、マイクロ波、ミリ波、光等が用いられている。現在のプラズマＣＶＤは、１Torr以下の低圧力下で行われるのが一般的である。特に、最近では、ＥＣＲ（electron cycrotron resonance）プラズマを利用した高真空中（10^{-3}～10^{-5}Torr）でのプラズマＣＶＤが行われている。

【０００３】しかし、このような低圧プラズマ状態では、非平衡プラズマと呼ばれる電子温度のみが極めて高いプラズマができるが、プラズマ中に発生するイオン，電子のエネルギーも高くなり、電界によって高い運動エネルギーをもって直接基板に衝突することが考えられる。また、低圧であるために成膜速度は遅いといった問題を有する。

2

【０００４】また、従来のプラズマＣＶＤでは、例えば多結晶シリコン（Ｓｉ）薄膜を作製するために一般的に採用されている熱ＣＶＤにおいては１０００～１２００℃の加熱が必要で、このような高温に曝していると基板と薄膜を構成する元素の相互拡散が生じ、基板と薄膜を構成する元素が相違する場合、基板に微量元素が含まれている場合には、薄膜に不純物が導入されるといった問題も有する。また、比較的低温の処理で多結晶シリコン薄膜を作製するには、先ずアモルファスシリコン薄膜を作製した後、基板を６００～７００℃に加熱処理してその結晶化を促進させていた。

【０００５】このように、従来は基板上に作製した薄膜の結晶構造を制御するために、最低約６００℃以上に基板を加熱する必要があった。そのため、基板として低融点の素材は使用できないばかりでなく、基板に熱的損傷を与える可能性がある。また、反応ガスを直接励起してプラズマ状態とするため高電界を必要とし、それにより得られる荷電粒子は高い運動エネルギーを持ち、これらが基板に入射されて薄膜中若しくは基板に欠陥を生じさせるといった問題も有する。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の状況に鑑み、解決しようとするところは、数Torr～数気圧の高圧力下で発生及び維持の容易な不活性ガスからなるキャリアガスのプラズマを発生させ、それにより反応ガス分子を気相中若しくは基板上で分解、活性化して高密度の中性ラジカルを生成し、基板上に薄膜を成長させることにより、高速成膜を可能とするとともに、多くの素材で熱的損傷が生じない３００℃程度以下の温度に基板を加熱するだけで薄膜の多結晶化若しくは結晶化を可能にする高圧力下でのプラズマ及びラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法を提供する点にある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題解決のために、数Torr～数気圧の高圧力下でプラズマ若しくは光励起によって生成された不活性ガスの長寿命の中性ラジカルによって反応ガス分子を分解あるいは活性化し、それにより反応ガスに基づく中性ラジカルを基板上に導いて薄膜を作製してなる高圧力下でのプラズマＣＶＤ法による高速成膜方法を構成した。

【０００８】また、数Torr～数気圧の高圧力下でプラズマ若しくは光励起によって不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成し、その中性ラジカルのみを取り出して基板近傍で反応ガスと相互作用を生じさせて反応種を分解あるいは活性化し、それにより生成された反応ガスに基づく中性ラジカルを基板上に導いて薄膜を作製してなる高圧力下でのラジカルＣＶＤ法による高速成膜方

法を構成した。

【０００９】そして、１０ＭＨｚ～１００ＧＨｚの高周波電磁界又は光によって不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成した。

【００１０】

【作用】以上の如き内容からなる本発明の高圧力下でのプラズマＣＶＤ法による高速成膜方法は、先ず、不活性ガスからなるキャリアガスと反応種を供給する反応ガスを混合した数Torr～数気圧の高圧力下で、不活性ガスをプラズマ状態となして励起し若しくは光を照射して光励起して不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成する。そして、不活性ガスに基づく中性ラジカルと反応ガス分子との非弾性衝突によって若しくはプラズマ又は光励起によって直接に反応種を分解あるいは活性化して、反応ガス分子に基づく中性ラジカルを生成し、この中性ラジカルを基板上に導いて気相中若しくは基板上で分解して基板上に薄膜を成長させるものである。

【００１１】また、本発明の高圧力下でのラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法は、先ず、不活性ガスからなるキャリアガスを数Torr～数気圧の高圧力下で、プラズマ状態となして励起し若しくは光を照射して光励起して不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成する。次に、その不活性ガスに基づく中性ラジカルをプラズマ発生領域若しくは励起領域から取り出して、基板の近傍で反応ガスと混合して反応ガス分子と非弾性衝突を生じさせて、反応ガス分子を分解あるいは活性化して反応ガスに基づく中性ラジカルを生成し、この中性ラジカルを基板上に導いて気相中若しくは基板上で分解して基板上に薄膜を成長させるものである。

【００１２】ここで、不活性ガスに基づく中性ラジカルは、約２０ｅＶ程度のエネルギーを有し、このエネルギーは通常のＣＶＤ法の加熱温度１０００～１２００℃による熱エネルギーよりも遙に大きく、また基板に格子欠陥等の損傷を与えない程度に低いエネルギーの運動エネルギーをもって基板に入射され、しかも密度が高いことからこのラジカルの電子の持つエネルギーが薄膜の結晶化に要する十分なエネルギーを供給するので、基板を高温に加熱する必要がなく、室温以上３００℃以下に加熱すれば十分であるから、基板に熱的損傷を与えないとともに、安価若しくは低融点のガラス、金属板、高分子膜等の基板上にもシリコン多結晶等の結晶化した薄膜を形成できる。即ち、本発明は、任意の基板上にシリコン多結晶等の結晶化した薄膜を形成するのに、基板温度ではなく、ラジカルのエネルギーによって結晶構造を制御する方法である。

【００１３】

【実施例】本発明は、数Torr～数気圧の高圧力下で不活性ガスからなるキャリアガスをプラズマ若しくは光励起して不活性ガスの長寿命の中性ラジカルを生成し、この中性ラジカルと反応種との非弾性衝突により反応ガスに基づく中性ラジカルを生成し、この中性ラジカルの発生領域の近傍に配した基板上若しくは気相中で分解して、該基板に反応種を構成する元素の薄膜が成長する。

【００１４】また、本発明は、不活性ガスをプラズマ若しくは光励起する領域と、反応種から中性ラジカルを生成する領域を分離して行うことも可能であり、この場合には不活性ガスに基づく中性ラジカルをその励起領域から取り出して、それとは別の領域で反応ガスと混合して、互いに非弾性衝突を生じさせて、反応ガスに基づく中性ラジカルを生成するのである。

【００１５】本発明における不活性ガスを励起、活性化する手段としては、プラズマ若しくは光を用いるが、そのため１０ＭＨｚ～１００ＧＨｚの高周波電磁界で不活性ガスの一部をプラズマ化し、そのプラズマと残りの中性原子との非弾性衝突によって中性原子が励起、活性化されて中性ラジカルを生成するか、又は不活性ガスの中性原子に対して吸収効率の高い波長の光（紫外線、赤外線を含む）を照射して直接的に励起、活性化して中性ラジカルを生成するのである。しかし、その励起手段には限定されない。

【００１６】次に、本発明で使用するガスについて述べる。キャリアガスとして用いる不活性ガスは、ヘリウム（Ｈｅ）及びアルゴン（Ａｒ）であるが、ネオン（Ｎｅ）、クリプトン（Ｋｒ）及びキセノン（Ｘｅ）を用いることも可能であり、これらの一種又は二種以上の混合ガスを適宜用いる。また、反応種を供給する反応ガスとしては、基板上に形成する薄膜の種類に応じて適宜選択するが、シリコン薄膜を作製する場合には、主にシラン（SiH_4）が用いられ、その他にSiF_4や$SiCl_4$が用いられる。また、シリコン薄膜中にリン（Ｐ）又はボロン（Ｂ）をドープする場合にはPH_3又はB_2H_6等を適量混合する。

【００１７】また、本発明で基板として使用可能なものは、加熱温度が３００℃以下と低温であるので、殆どの材質のものが使用できる。例えば、ガラス、金属、高分子膜が使用できる。そして、基板上に作製できる薄膜は、プラズマ及びラジカル反応を利用するため、各種半導体、ダイヤモンド、合金、酸化物、窒化物、炭化物、珪化物等のあらゆる種類の材料が可能である。例えば、Ｓｉ、SiO_2、SnO_2、ＴｉＣ、ＴｉＮ、Al_2O_3、ＣＢＮ、ＳｉＣ等である。表１に薄膜の種類とその成膜に用いる反応ガス（原料ガス）とを示す。

【００１８】

【表１】

5

CVD薄膜	反応ガス（原料ガス）
多結晶Si	SiH_4（＋H_2），$SiCl_4$（＋H_2）
ダイヤモンド	CH_4，CO，CO_2，C_2H_2　等
TiC	$TiCl_4$ ＋CH_4
TiN	$TiCl_4$ ＋NH_3（＋H_2）
Si_3N_4	SiH_4＋NH_3，$SiCl_4$＋NH_3 ＋H_2　等
SiO_2	SiH_4＋O_2，SiH_4＋CO_2 $SiCl_4$ ＋H_2O，$SiCl_4$ ＋CO_2 ＋H_2等
Al_2O_3	$Al(C_2H_5)_3$ ＋O_2　等

【００１９】次に添付図面に示した実施例に基づき更に本発明の詳細を説明する。図１は基板１と平板状電極２とで平行平板電極を構成し、該電極２に高周波電圧を印加してギャップ内にプラズマを発生させて、基板１上に薄膜を作製する対向電極型プラズマＣＶＤ装置Ａを示している。本装置は、電極２に高周波電圧を印加する高周波電源３と、該高周波電源３と負荷とのインピーダンスを整合させる整合器４と、前記高周波電源３より供給される高周波電圧を昇圧する空洞共振器５と、該空洞共振器５を接続し、内部に基板１及び電極２を配するとともに、反応ガスを含む雰囲気気体を１０気圧程度まで密封若しくは流動させ得る反応容器６と、該反応容器６にキャリアガス及び反応ガスを供給するガス供給ユニット７と、各部の状態を検知するセンサから入力された信号に基づき、各部に制御信号を出力するコンピュータからなる制御装置８とから構成されている。

【００２０】各部の可動部はステッピングモータ又はサーボモータ等の駆動用モータで駆動され、その変化を各種のセンサにて検知し、その情報を制御装置８にフィードバックして、予め設定した最適状態になるように制御装置８で駆動用モータを制御するのである。そして、前記高周波電源３の周波数を制御し、整合器４のチューニングを行うとともに、キャリアガスと反応ガスの流量を調節して反応容器６内の圧力を調整し、更に必要に応じて基板１と電極２の相対位置を変化させるのである。

【００２１】本発明では、高圧力ガス雰囲気中でプラズマを発生、維持することでプラズマによって励起され、活性化される反応ガスに基づく中性ラジカルの密度を高めて、成膜速度を早くするとともに、形成される薄膜の結晶構造の制御も行うのである。しかし、一般的に反応ガスのプラズマを発生、維持することは困難である。そこで、先ずプラズマの発生、維持が容易な不活性ガスを高周波電界によって励起してプラズマ化する。この場合、不活性ガスの全部がプラズマ状態になるのではなく、殆どは中性原子のままであり、この中性原子がプラズマを構成する電子、イオンと衝突して励起して中性ラジカルとなる。この不活性ガスの中性ラジカルは、その寿命が長い準安定状態となるので、反応ガスと衝突を繰り返して、反応ガスを励起、活性化して反応ガスに基づく中性ラジカルを生成する。尚、プラズマ発生領域に反応ガスが存在する場合には、電子による直接励起によっても中性ラジカルが生成される。

6

【００２２】更に、対向電極型プラズマＣＶＤ装置Ａを詳細に説明する。高周波電源３は信号発生器９で発生した１４６ＭＨｚ帯高周波信号をパワーアンプ１０で増幅するものであり、信号発生器９は制御装置８によって周波数及び出力が制御されたものである。そして、高周波電源３からの出力は整合器４を通り空洞共振器５に送られる。整合器４は３スタブチューナーからなり、その可動短絡端は制御装置８によってパルス制御された駆動用モータ１１で高周波の反射損失を最小に設定する。この高周波信号は、導体からなる偏平な半同軸型の空洞共振器５で昇圧され、それにより得られた高電圧は直流導入端子を通して反応容器６に導かれ、電極２に印加される。電極２は、円盤状平面電極で、これと基板１との間にスペーサー１２を挿入してギャップを作り、このギャップ内でプラズマを発生、維持するのである。また、ガス供給ユニット７は、キャリアガスボンベ１３と反応ガスボンベ１４を備え、それらをリザーブタンク１５に接続し、該タンク内で混合し、その混合ガスを反応容器６の供給口１６から電極２の中心にあるガス導入口よりギャップ内に供給するものである。そして、ガスの流量は、反応容器６とリザーブタンク１５の間に設けた流量調節用ニードルバルブと、反応容器６の排気口１７側に設けた流量調節バルブを操作することによって制御し、ギャップ間の圧力を数Torr～１０気圧程度に調節するのである。勿論、キャリアガスと反応ガスを別々に反応容器６内へ導入することも可能であり、更にキャリアガスをプラズマ発生領域に供給し、そこで生成した不活性ガスに基づく中性ラジカルを取り出すとともに、反応ガスをプラズマ発生領域とは異なる領域に供給し、その領域で中性ラジカルと反応ガスを混合することも可能である。

【００２３】次に、図２及び図３に基づきマイクロ波プラズマＣＶＤ装置Ｂについて説明する。本装置は、１Torr以上の高圧力下でもプラズマの発生、維持が容易なマイクロ波の定在波を利用したプラズマ発生方式を用いたものであり、反応室を空洞共振器としてマイクロ波を共振させることによって電極を用いることなく反応室の中心に大きな電界強度が得られ、高圧力下においてもプラズマの発生、維持を可能としたものである。

【００２４】本装置は、図２に示すようにマグネトロンを用いたマイクロ波発生装置１８、アイソレータ１９、進行波出力モニタ２０及び反射波出力モニタ２１、３スタブチューナー２２、反応容器２３から構成される。

【００２５】マイクロ波発生装置１８は、発振周波数が２４５０±３０ＭＨｚであり、マグネトロンのアノード電流を制御することにより１０～１０００Ｗのマイクロ波出力を発生し、進行波出力をアノード電流にフィード

7

バックすることにより、±５％の出力安定性を有するものである。

【００２６】マイクロ波発生装置１８から出たマイクロ波は、TE_{10}モードでの遮断周波数が１．５６ＧＨｚで、３．１３ＧＨｚ以下では他の高次モードが伝播しない方形導波管２４で、アイソレータ１９に導かれる。このアイソレータ１９は、磁界中のフェライトの異方性による偏向を利用したサーキュレータとマイクロ波吸収体により構成され、サーキュレータ部分は水平方向（Ｈ面）で分岐しており、分岐点にフェライトと永久磁石による磁界がかかり、この点でマイクロ波は水平方向に曲げられ、マグネトロン側から負荷側、負荷側から吸収体側へ、吸収体側からマグネトロン側へ結合するようになっている。そのため、マグネトロンからのマイクロ波は負荷側へ進行するが、負荷側からの反射波はサーキュレータ部分で曲げられ、吸収体側へ進み、マッチングされた無反射終端になっている吸収体に入射した電磁波はすべて吸収され、マグネトロン側へは反射波が戻らない。

【００２７】進行波出力モニタ２０は、マイクロ波発生装置１８のマグネトロンとアイソレータ１９との間に設け、反射波出力モニタ２１は、アイソレータ１９と３スタブチューナー２２との間に設けている。これらのモニタは、電磁波の干渉を利用した方向性結合器により、進行波の大きさのみ若しくは反射波の大きさのみに比例する電磁界を取り出すことができ、それをダイオードにより検波して進行波電力、反射波電力を別々に取り出している。

【００２８】３スタブチューナー２２は、出し入れ可能な３本の導体棒が間隔λ／４（４０ｍｍ）で並べられたもので、導体棒の挿入長さを調節することにより電磁波的に反射の度合いが変わり、３本のスタブからの反射波と負荷からの反射波の干渉により、反射波を減少させることができるものである。理論的にはあらゆる負荷インピーダンスとマッチングがとれるものである。

【００２９】これらの各部分を通してマイクロ波は反応容器２３に入射する。本装置においては、図３に示すように反応容器２３の反応室は方形空洞共振器２５となっており、終端は可動短絡端２６になっている。この可動短絡端２６を調節することにより、共振周波数を２．４５ＧＨｚとし、反応室２３内に大きな定在波を作ることによってプラズマを発生、維持している。この反応容器２３にはキャリアガス及び反応ガスの供給口１６と排気口１７が設けられ、方形空洞共振器２５を構成する電磁的空間の境界に設けたメッシュ２７を介してガスフローを生じるようになしている。そして、方形空洞共振器２５内には基板１を配している。そして、この反応容器２３は、真空から１０気圧までの圧力に耐える構造とし、しかもマイクロ波を導入できるように石英ガラス製の入射窓２８が設けられている。方形空洞共振器２５の大きさは、マイクロ波の周波数及びその使用するモードと、

8

内部に収容する基板１の大きさによって最適に設定されるべきで、またその構造も図示したものに限定されない。

【００３０】次に、図４及び図５に基づきラジカルＣＶＤ装置Ｃを説明する。前記対向電極型プラズマＣＶＤ装置Ａでは、電極２に高周波電圧を印加し、基板１と電極２間に高周波プラズマを発生させるので、基板１がプラズマに曝され、荷電粒子の一部が基板１に到達して基板１が損傷する恐れがある。一方、前記マイクロ波プラズマＣＶＤ装置Ｂでは、方形空洞共振器２５を反応室として用いているため、大きな電界強度が得られ高圧プラズマを維持できるが、その反面、電界強度が反応室中心付近に集中するため、得られるプラズマ領域が狭く基板１の大きさが小さく限定されることもある。また高圧プラズマ中に基板１を置くため、基板材料としては低誘電損失のものに限定される。従って、プラズマ領域と薄膜作製領域を分離すれば、大面積の低温基板上に一様に薄膜を成長させることが可能であり、また基板１として任意の材料を用いることもでき、本装置はそれに対応したものである。

【００３１】ラジカルＣＶＤ法とは、高周波電界若しくは光励起により生成された不活性ガスの長寿命の中性ラジカルによって、反応ガス分子を分解あるいは活性化して薄膜を作製する技術である。一般のプラズマＣＶＤ法では、低圧プラズマであるとともに、荷電粒子が高い運動エネルギーを持っているため、荷電粒子が薄膜表面に衝突することにより、薄膜中に欠陥を生じ易い。これに対して、ラジカルＣＶＤ法では、不活性ガスの中性ラジカルによって反応ガス分子を分解、活性化するため、低温基板上に成膜することが可能である。不活性ガスの準安定準位のエネルギーは１０～２０ｅＶであるが、これらの中性ラジカルが基板上に大量に供給されれば、例えばSiH_4の分解、基板上に作製された薄膜を構成するＳｉ原子の再配列に必要なエネルギーは十分に与えられる。

【００３２】勿論、前記対向電極型プラズマＣＶＤ装置Ａもマイクロ波プラズマＣＶＤ装置Ｂも、不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを利用していることからすれば、ラジカルＣＶＤ法ではあるが、このラジカルＣＶＤ装置Ｃは、特に不活性ガスの中性ラジカル生成領域と成膜領域とを分離している点に特徴を有する。

【００３３】ラジカルＣＶＤ装置Ｃは、極めて高密度の不活性ガスの中性ラジカルを基板表面に供給する必要があり、そのため前記マイクロ波プラズマＣＶＤ装置Ｂの反応容器２３の一部を改良したものを用いた。他の構成は前記マイクロ波プラズマＣＶＤ装置Ｂと同一であるので説明は省略する。そこで、図４及び図５に示すように本装置の反応容器２９は、プラズマ発生部では、極めて高密度の不活性ガスの中性ラジカルを生成し基板１上に供給しなければならない。この不活性ガスの中性ラジカ

9

ル生成領域とプラズマ領域とは略一致し、プラズマ領域外では不活性ガスは活性化されていない。従って、反応容器２９内に流入する不活性ガスがすべてプラズマ領域を通るように、方形空洞共振器２５の中央部に供給口１６と排気口１７に開放端を向けた石英管３０を配し、プラズマ領域が石英管３０内に位置するように設定した。この際、石英管３０の内壁がプラズマと接触すると、この内壁での再結合によって不活性ガスの中性ラジカル密度が低下するため、必要最小限の直径に設定する。

【００３４】また、反応空間３１は、方形空洞共振器２５と排気口１７との間に設けられ、該反応空間３１と方形空洞共振器２５とは隔壁３２で区画され、該隔壁３２には中性ラジカルを供給するための開口３３を形成している。該開口３３の断面積は、なるべく大きい方が大面積の基板上に一様に成膜するうえでは有利であるが、マイクロ波発生装置１８の出力に応じて、また反応ガスのプラズマ領域への侵入を防ぐため最適に決定され、更に開口３３の内壁で不活性ガスの中性ラジカルが再結合するので、開口３３若しくは隔壁３２をなるべく薄くする。勿論、この開口３３は多数の穴に置き換えることが可能であり、その場合には隔壁３２をメッシュ状にすることもある。この反応空間３１内には、隔壁３２に略平行にホルダー３４に保持された基板１が配置されている。また、基板１と隔壁３２との間に反応ガスを供給するためのガス供給管３５が反応空間３１に内挿されている。

【００３５】以上、本発明の方法を実施するために適した３種類の成膜装置を説明したが、これらは何れもＲ．Ｆ．領域の高周波若しくはマイクロ波を用いて不活性ガスに基づくプラズマを発生させる構造のものである。本発明は、更に短い波長の光（赤外線及び紫外線を含む）を不活性ガスに照射し、不活性ガスを直接励起して中性ラジカルを生成することも可能である。この場合の光の波長は、使用する不活性ガスに対して選択的に効率よく吸収される波長に設定する。

【００３６】次に、本発明の実施例を原理図に基づき更に説明する。図６～図１２は高周波電圧を電極に印加するタイプの装置であり、図１３～図１９はマイクロ波を用いるタイプの装置であり、図２０及び図２１は両者に併用できるタイプの装置である。また、特に図７、図８、図１０、図１２、図１４、図１６、図１９及び図２１はプラズマ領域と成膜領域を分離したタイプの装置である。以下、各図の装置を順に簡単に説明するが、前述の装置と同一構成には同一符号を付して説明するものとする。

【００３７】図６は、前記対向電極型プラズマＣＶＤ装置Ａと略同一構造のものであり、反応容器６内に接地した基板１と、高周波電源３に接続した電極２を配して平行平板電極を形成し、供給口１６から不活性ガスと反応ガスの混合ガスを供給して基板１と電極２間にプラズマを発生させ、排気口１７から排出するものである。

10

【００３８】図７は、基板１と高周波電源３に接続した電極２との間に接地したグリッド３６を平行に介在させ、電極２とグリッド３６間にプラズマを発生させ、そのプラズマ領域で生成された不活性ガスの中性ラジカル及び反応ガスの中性ラジカルのみをグリッド３６を通して取り出し、グリッド３６と基板１間の気相中で不活性ガスの中性ラジカルと反応ガスを更に反応させて反応ガスの中性ラジカルを生成し、基板１上に薄膜を成長させるものである。

【００３９】図８は、反応容器６内に二枚の電極２，２を平行に配して一方を高周波電源３に接続し、他方を接地し、両電極２，２のギャップを臨む側方に基板１を直交状態に配したものであり、供給口１６から不活性ガスを導入し、電極２と基板１間に反応ガスを供給するガス供給管３５を配し、排気口１７から各ガスを排気するものである。

【００４０】図９は、接地した基板１の表面に近接させて高周波電源３に接続した針状の電極２を配したものであり、それらの相対位置を数値制御して変化させることにより、基板１上に任意の形状に線状の薄膜を形成するものである。また、必要な部分にのみ成膜することが可能となる。

【００４１】図１０は、先端が細くした電極２の中心部に、その先端に開口した不活性ガスを供給するための供給口１６を設けるとともに、電極２の一側面に沿って反応ガスを供給するためのガス供給路３７を設け、更に電極２の他側面に沿って排気口１７を形成し、それぞれ先端に開口したものである。従って、供給口１６から導入された不活性ガスは、電極２の先端内部の高電界部分でプラズマ状態となり、中性ラジカルを生成し、該中性ラジカルは先端からガス流に伴い押し出され、ガス供給路３７から導入された反応ガスを活性化して成膜し、排気口１７から排出される。この装置では、図９に示したものと同様な線状の成膜を行う。

【００４２】図１１は、接地した基板１の表面に長尺平板状のブレード電極２を直交させて配し、その一側縁を基板１に近接させたものであり、それらを相対的に変化させることにより広い面積の成膜を連続的に行えるようになしたものである。この場合、連続したテープ状の高分子膜の基板１に成膜するのに適している。

【００４３】図１２は、図１０に示した構造の断面形状を有し、それを基板１に沿って延長した構造のものである。従って、図１１に示したブレード電極と同様な連続成膜が可能である。

【００４４】図１３は、図３に示したマイクロ波プラズマＣＶＤ装置Ｂの構造と略同一のものであり、説明は省略する。

【００４５】図１４は、図４及び図５に示した構造と略同一であるが、隔壁３２をメッシュ状にし、石英管３０

を有しないものを示している。他の構成は、同一であるので説明は省略する。

【００４６】図１５は、図３に示した反応容器２３の方形空洞共振器２５に石英製の反応管３８を貫通させ、その一端を供給口１６とし、他端を排気口１７としたものであり、基板１は方形空洞共振器２５内若しくは境界部分に位置させたものである。反応管３８の供給口１６から導入された不活性ガスと反応ガスは方形空洞共振器２５内を通過する間に、プラズマ化され、励起されて反応ガスの中性ラジカルが生成され、ガスフローによって他のガスとともに反応ガスの中性ラジカルが基板１上に導かれ成膜する。

【００４７】図１６は、図１５の構造に加え、方形空洞共振器２５の排気側の境界にメッシュからなる隔壁３２を設け、基板１を隔壁３２より下流の排気側に近接させて配し、反応管３８の供給口１６から導入された不活性ガスのプラズマを方形空洞共振器２５で発生させ、それを隔壁３２の開口３３から取り出し、隔壁３２と基板１との間に配したガス供給管３５から反応ガスを供給して、その空間で不活性ガスの中性ラジカルと反応ガスを反応させて、反応ガスの中性ラジカルを生成して基板１に導き成膜し、反応管３８の排気口１７から各ガスを排気する構造のものである。

【００４８】図１７は、図１５の構造に加え、反応管３８の供給口１６側からその中心部にガス供給管３５を挿入し、ガス供給管３５の先端は方形空洞共振器２５を僅かに通過した位置に設定し、その下流側に基板１を配したものである。反応管３８の供給口１６から導入された不活性ガスは反応管３８とガス供給管３５の間でプラズマ化され、そのプラズマ領域で生成された不活性ガスの中性ラジカルは下流側にガスフローに伴って取り出され、ガス供給管３５から導入された反応ガスとガス供給管３５の先端と基板１との間で混合されて、反応ガスの中性ラジカルが生成されて成膜するのである。

【００４９】図１８は、図１３に示した装置の変形例であり、方形空洞共振器２５の側方に反応容器２３を形成し、該空洞共振器２５内から反応容器２３内へ引き出したアンテナ３９に電極板４０を接続し、そして該電極板４０に基板１を重畳状態で支持したものである。導波管、空洞共振器２５及び反応容器２３等の壁は全て接地して、空洞共振器２５内の電界をアンテナ３９により電極板４０に引き出して、反応容器２３内でプラズマを発生するのである。前記アンテナ３９は空洞共振器２５の壁とはテフロン等の絶縁物４１で接触を防いで引き出している。また、反応容器２３の側壁にはＨｅとＳｉＨ₄の混合ガス等の供給口１６と排気口１７が形成されている。

【００５０】図１９は、図１４に示した装置の変形例であり、図１８の装置と同様に方形空洞共振器２５の側方に反応容器２３を形成し、該空洞共振器２５内から反応容器２３内へ引き出したアンテナ３９に電極板４０が接続され、該電極板４０と対面する反応容器２３の側壁に基板１が装着され、そして前記電極板４０と基板１間にはグリッド３６が設けられたものである。そして、前記電極板４０に対してグリッド３６とは反対側の反応容器２３の側壁に設けた供給口１６からＨｅ等の不活性ガスを導入して、電極板４０とグリッド３６間でプラズマを発生させ、グリッド３６を通して基板１側に侵入した不活性ガスに基づく中性ラジカルと、グリッド３６と基板１間の側方の側壁に設けたガス供給管３５から導入したＳｉＨ₄等の反応ガスと混合して、該反応ガスを活性化して成膜を行い、これらのガスを対向側壁に設けた排気口１７から排気するのである。前記同様に、反応容器２３、グリッド３６等は全て接地している。

【００５１】図２０は、反応容器４１を半同軸空洞共振器となしたものであり、軸方向一側面の円盤壁４２と、他側の円盤壁４３の中心から前記円盤壁４２へ向けて同軸状に内側円筒部４４を延設し、該内側円筒部４４の端面４５と前記円盤壁４２との間にギャップを形成し、該共振器に高周波を印加するか若しくはマイクロ波を導入することによって、前記ギャップ間で高電圧を発生するものである。そして、反応容器４１の供給口１６から導入された不活性ガスと反応ガスをギャップ間でプラズマ化して励起し反応ガスの中性ラジカルを生成し、ギャップ間であって円盤壁４２に接合した基板１に成膜するものである。

【００５２】図２１は、図２０の構造に加え、円盤壁４２の中心部に隔壁３２を設けるとともに、それを囲むように反応空間３１を形成し、該反応空間３１内に基板１を配するとともに、排気口１７を設けたものである。端面４５と隔壁３２とのギャップ間で発生したプラズマによって生成した反応ガスの中性ラジカルが隔壁３２の開口３３から反応空間３１に取り出され、基板１上に導かれて成膜する。

【００５３】最後に、前記マイクロ波プラズマＣＶＤ装置Ｂによって基板上にシリコン薄膜を作製した例を次に示す。前記基板１としては、シリコン（１００）面のエピタキシャル成長面としてよく使用されるサファイアＲ面を用いた。薄膜の作製は以下の手順で行った。

(1)基板１を反応容器２３内に装着し、反応容器２３を真空に排気し、その後キャリアガスを流して反応容器２３中のガスを入れ替える。

(2)キャリアガスを５０Torr前後の圧力に調節してマイクロ波電力２００Ｗでプラズマ化する。

(3)プラズマを維持した状態でキャリアガスを流し加圧すると同時に、マイクロ波電力を増加し、５００Ｗで大気圧下のキャリアガスプラズマを作る。

(4)大気圧を維持しながら、反応ガスであるＳｉＨ₄をキャリアガスと混合して導入し、マイクロ波電力５００Ｗで数分間成膜を行う。ここで、ＳｉＨ₄の純度は９

9．99%以上で、不純物としてO_2（ppm以下），SiH_3Cl（5ppm以下），H_2O（1ppm以下）を含んでいる。

【0054】以上の手順で成膜を行うことによって低圧力下から成膜することなく、大気圧下で成膜できるようにした。キャリアガスとしては、He若しくはHeとArとの混合ガスを用いた。HeやAr等の不活性ガスは寿命の長い準安定準位を持ち、中性ガス分子と衝突することによって、中性ガス分子にエネルギーを与えて活性化する効果（ペニング効果）を示す。Heは二つの準安定準位2^3S_1（19．82eV），2^1S_0（20．61eV）を持ち、特に2^3S_1はその寿命が極めて長く（6×10^5 sec）、プラズマを維持する上で非常に有効である。また、中性ガス分子のエネルギー準位が不活性ガスの準安定準位に近い程、ペニング効果は顕著である。反応ガスであるSiH_4の準位に近い準安定準位をもつ不活性ガスを用いれば、成膜速度が大きくなり、そのため4^3P_2（11．55eV），4^3P_0（11．72eV）の二つの準安定準位をもつArもキャリアガスとして用いることにした。

【0055】しかし、Arのみのプラズマは、100Torr以上まで圧力を上げると、プラズマの領域が極めて狭くなり、成膜を行うためには不適当である。これはArの平均自由行程がHeに比べて約1／3程度と非常に短いためであるが、逆にHeのみのプラズマはある程度広い範囲に広がるため、Arを用いる場合にはHeと混合して用いればよい。

【0056】こうして得られたシリコン薄膜の結晶性の評価を反射電子線回折（RED）及びラマン散乱分光法によって行った。その結果、REDでは、多数の回折リングが見られ、これらを解析した結果、作成した薄膜が多結晶シリコン膜であることが判った。また、励起光としてAr^+レーザの514．5nm線を用いたラマン散乱分光法では、520cm^{-1}に鋭いピークを有し、結晶化度の非常によい多結晶シリコン膜であることが判った。

【0057】次に、前記対向電極型プラズマCVD装置Aによってシリコン薄膜を作製した例を示す。前記同様に基板としてサファイアR面を用い、以下に示す手順で成膜を行った。

(1)基板1を反応容器6内に装着し、反応容器内を真空に排気する。

(2)キャリアガスを流して反応容器内を5気圧まで加圧し真空ポンプで1気圧まで排気する。この動作を数回繰り返して、反応容器内を十分パージし、キャリアガスの雰囲気にする。

(3)反応ガスとキャリアガスをリザーブタンク15内で混合し、リザーブタンク内の全圧を数気圧から10気圧とする。

(4)高周波電源3の出力電力200Wで反応容器内の基板1と電極2間にキャリアガスのプラズマを発生させ、リザーブタンク内の混合ガスを流量調節バルブを通して電極間に供給し、20～30分間成膜を行う。

【0058】このようにして得られたシリコン薄膜の結晶性の評価を前記同様に反射電子線回折及びラマン散乱分光法で行うとともに、その組成分析をオージェ電子分光法（AES）によって行った。REDによる観察結果を見ると、He とSiH_4の混合比が1000：1と3000：1のものではシリコン結晶の回折リングが得られているが、10000：1のものではアモルファスシリコンに起因するハローリングが得られた。また、ラマン散乱分光法による測定結果からも、He とSiH_4の混合比が1000：1の場合、結晶シリコンを示すラマンスペクトルが得られているが、混合比が3000：1のものでは結晶シリコンのピークの他にアモルファスシリコンを示すブロードなピークも得られている。更に、AESによって薄膜の組成分析を行った結果、薄膜中に窒素の存在が認められ、その存在比はSiH_4分圧に対応し、混合比が3000：1のものでは窒素が薄膜中に10%程度、10000：1のものでは30%程度も入っており、この窒素がシリコン薄膜の結晶性を乱す原因となっている。この窒素は、Heガス中に不純物として2×10^{-3}%以下含まれており、他にも酸素、炭化水素、炭酸ガス、水分も無視できない程度含まれている。そこで、不純物濃度が2桁程度低い高純度Heガス（99．9999%）を用いて成膜実験を行った結果、反応ガスの濃度が薄くても多結晶シリコン薄膜が得られることが判った。

【0059】また成膜速度は、単純に考えるとHeラジカルが十分に存在すれば、SiH_4分圧が大きい程速くなるが、SiH_4分圧が大きいと、プラズマ中で生成されたSiラジカル同士が、基板へ到達するまでに多数回衝突を繰り返し、クラスター状のシリコンが基板上へ降り積もることになる。従って、成膜速度を上げるためにはSiH_4分圧を大きくして、それに応じて基板と電極間の成膜ギャップを狭くし、その上でプラズマが十分維持できる範囲で最大限混合ガスを成膜ギャップに供給することが必要である。また、成膜ギャップを狭くすれば、キャリアガス中の不純物の影響も抑えることが可能となる。

【0060】

【発明の効果】以上にしてなる本発明の高圧力下でのプラズマCVD法による高速成膜方法によれば、数Torr～数気圧の高圧力下でプラズマ若しくは光励起によって生成された不活性ガスの長寿命の中性ラジカルによって反応種を分解あるいは活性化し、それにより反応ガスに基づく中性ラジカルを基板上に導いて薄膜を作製してなるので、プラズマの発生、維持が容易な不活性ガスにより高密度の中性ラジカルを生成することができ、しかも不活性ガスの中性ラジカルの寿命が長いので、反応ガスと

15

の反応断面積が大きくなり、効率よく反応ガスの中性ラジカルを生成することが可能となり、高速成膜ができるのである。そして、不活性ガスの中性ラジカルは電子状態として十分高いエネルギーを有し、しかも高密度であるので、基板上に成長した薄膜に、そのエネルギーを与えて薄膜原子の再配列を可能とし、従来のように高温に基板を加熱しなくてもその結晶化を促進させることができる。

【００６１】また、本発明の高圧力下でのラジカルＣＶＤ法による高速成膜方法によれば、数Torr～数気圧の高圧力下でプラズマ若しくは光励起によって不活性ガスに基づく長寿命の中性ラジカルを生成し、その中性ラジカルのみを取り出して基板近傍で反応ガスと相互作用を生じさせて反応ガス分子を分解あるいは活性化し、それにより生成された反応ガスに基づく中性ラジカルを基板上に導いて薄膜を作製してなるので、プラズマ領域と成膜領域を分離することができ、基板を直接プラズマに曝さずに成膜を行えるので、基板が荷電粒子によって欠陥等の損傷を最小限に抑制でき、結晶学的、物性学的に優れた薄膜を形成できる。

【００６２】更に、不活性ガスの中性ラジカルがその電子状態として持つエネルギーを薄膜の結晶化に要する十分なエネルギーとして供給するので、基板を高温に加熱する必要がなく、室温以上３００℃以下に加熱すれば十分であるから、基板に熱的損傷を与えないとともに、安価若しくは低融点のガラス、金属板、高分子膜等の基板上にもシリコン多結晶等の結晶化した薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】対向電極型ＣＶＤ装置の簡略配置図

【図２】マイクロ波プラズマＣＶＤ装置の簡略側面図

【図３】同じくその反応容器の簡略縦断面図

【図４】ラジカルＣＶＤ装置の反応容器の簡略縦断面図

【図５】同じくその要部の縦断面図

【図６】基板と電極とで平行平板電極を構成して配した反応容器の簡略断面図

【図７】基板と電極間に接地したグリッドを介在させた反応容器の簡略断面図

【図８】対向電極の側方に基板を配した反応容器の簡略断面図

【図９】針状の電極と基板とを示した部分簡略斜視図

【図10】内部にガスの流路を形成した針状の電極と基板とを示した簡略断面図

【図11】ブレード電極と基板とを示した部分簡略斜視図

【図12】内部にガスの流路を形成したブレード電極と基板とを示した部分簡略斜視図

【図13】マイクロ波の方形空洞共振器内に基板を配した反応容器の簡略断面図

【図14】マイクロ波の方形空洞共振器外の反応空間内に基板を配した反応容器の簡略断面図

16

【図15】マイクロ波の方形空洞共振器に貫通した反応管のプラズマ領域内に基板を配した反応容器の簡略断面図

【図16】マイクロ波の方形空洞共振器に貫通した反応管のプラズマ領域外に基板を配した反応容器の簡略断面図

【図17】マイクロ波の方形空洞共振器に貫通した反応管にガス供給管を内装し且つ反応管のプラズマ領域外に基板を配した反応容器の簡略断面図

【図18】マイクロ波の方形空洞共振器内から反応容器内へアンテナを引き出し且つプラズマ領域内に基板を配した構造の方形空洞共振器と反応容器の簡略断面図

【図19】マイクロ波の方形空洞共振器内から反応容器内へアンテナを引き出し且つプラズマ領域外に基板を配した構造の方形空洞共振器と反応容器の簡略断面図

【図20】半同軸空洞共振器のギャップ内に基板を配した反応容器の簡略断面図

【図21】半同軸空洞共振器のギャップ外の反応空間内に基板を配した反応容器の簡略断面図

【符号の説明】

Ａ　対向電極型プラズマＣＶＤ装置　Ｂ　マイクロ波プラズマＣＶＤ装置

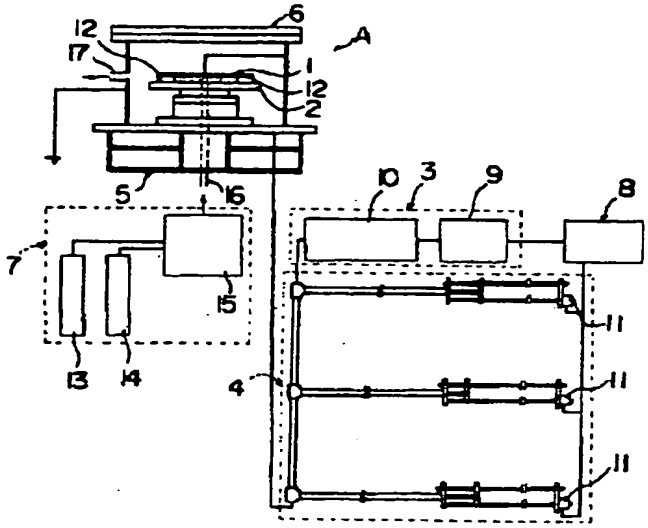
Ｃ　ラジカルＣＶＤ装置

1	基板	2	電極	3	高周波電源
4	整合器	5	空洞共振器	6	反応容器
7	ガス供給ユニット	8	制御装置	9	信号発生器
10	パワーアンプ	11	駆動用モータ	12	スペーサー
13	キャリアガスボンベ	14	反応ガスボンベ	15	リザーブタンク
16	供給口	17	排気口	18	マイクロ波発生装置
19	アイソレータ	20	進行波出力モニタ	21	反射波出力モニタ
22	３スタブチューナー	23	反応容器	24	導波管
25	方形空洞共振器	26	可動短絡端	27	メッシュ
28	入射窓	29	反応容器	30	石英管
31	反応空間	32	隔壁	33	開口
34	ホルダー	35	ガス供給管	36	グリッド
37	ガス供給路	38	反応管	39	アンテナ
40	電極板	41	反応容器	42	円盤壁
43	円盤壁	44	内側円筒部	45	

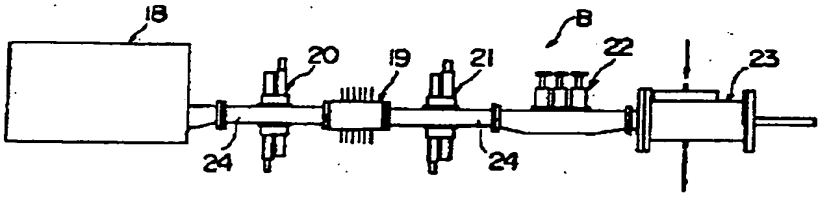
17　　18

端面

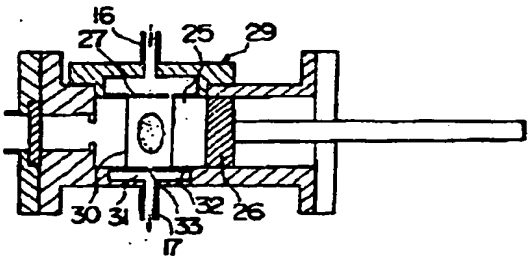
【図1】



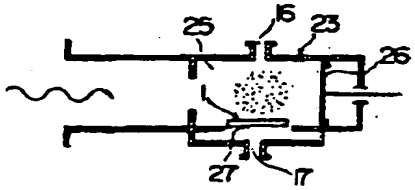
【図2】



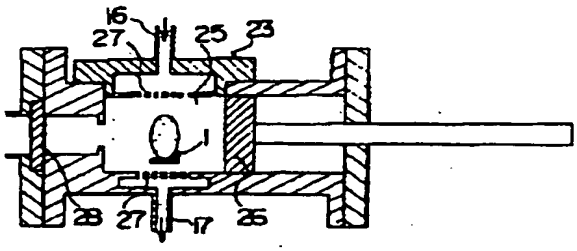
【図4】



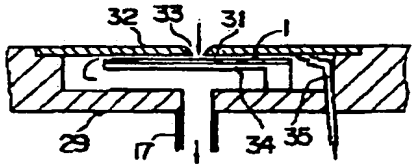
【図13】



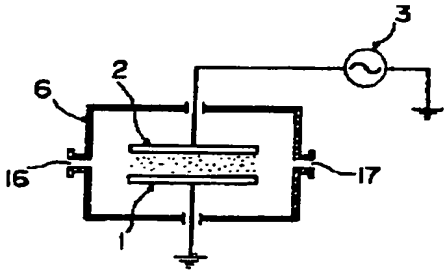
【図3】



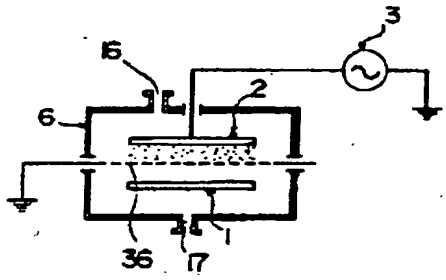
【図5】



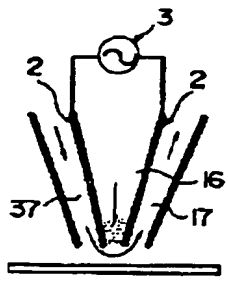
【図6】



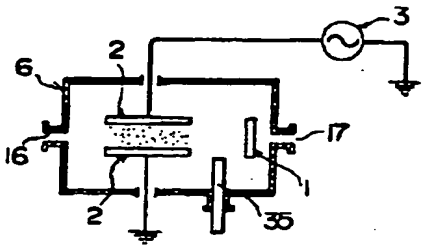
【図7】



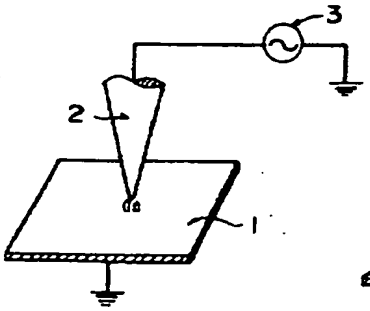
【図10】



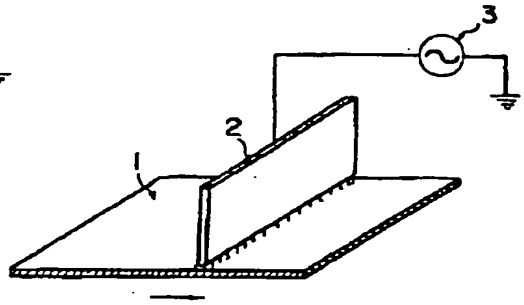
【図8】



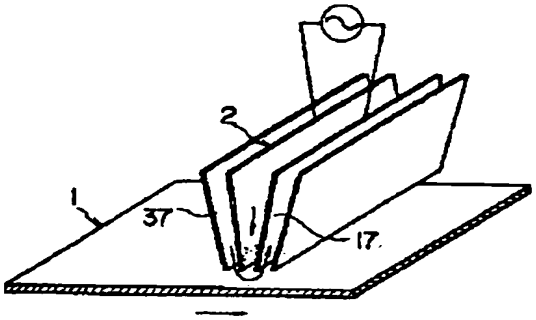
【図9】



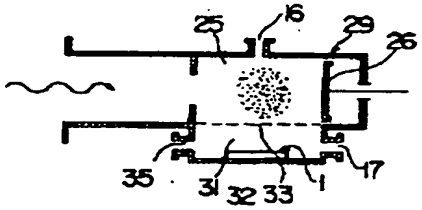
【図11】



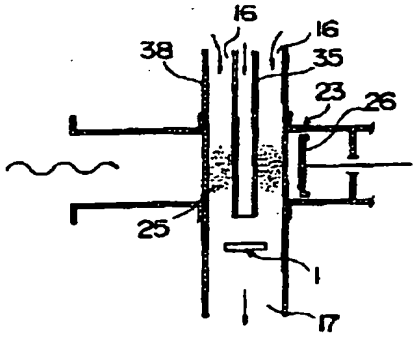
【図12】



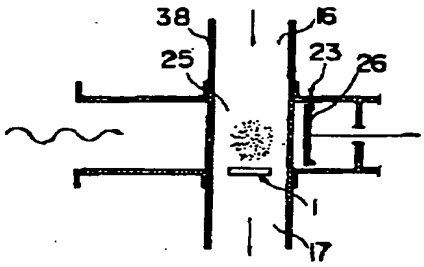
【図14】



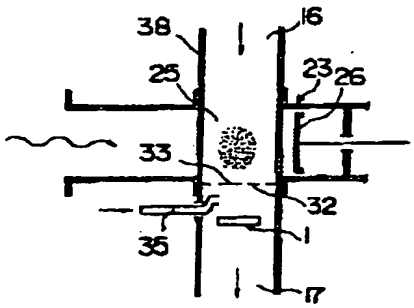
【図17】



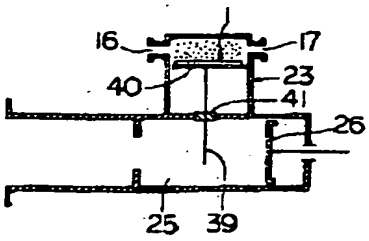
【図15】



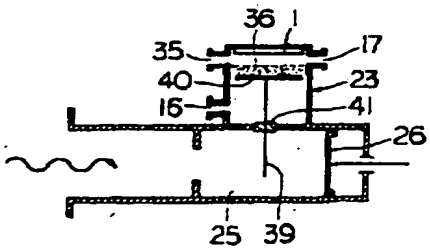
【図16】



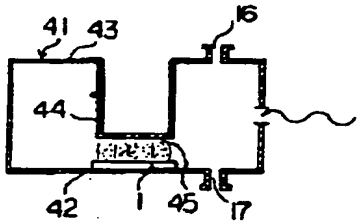
【図18】



【図19】



【図20】



【図21】

